

## Sur les matières colorantes à base de fer, des terrains de sédiment et sur l'origine probable des roches rouges.

(*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3<sup>e</sup> sér., t. XXXV, n° 5, pp. 521-545, 1898.)

Nous avons fait, M. M. Lucion et moi, il y a déjà quelques années, des recherches sur la cause probable de la déshydratation, au sein de l'eau, de certaines espèces minérales répandues dans les terrains de sédiment (\*). Nous nous sommes demandé si la *pression osmotique*, qui peut atteindre, comme on sait, une valeur considérable dans des solutions concentrées de sels, n'aurait pas facilité le départ de l'eau. Les travaux de Pfeffer, de van 't Hoff et d'autres savants avaient fait regarder une dissolution comme tendant à augmenter l'espace qu'elle trouve dans le dissolvant ; il devenait donc possible qu'une substance renfermant de l'eau d'hydratation à l'état stationnaire tant que la tension de dissociation se trouvait équilibrée, perdit cette eau lorsque la *contre-tension* aurait baissé dans une mesure suffisante.

Pour vérifier le fait en principe, nous avons opéré sur l'hydrate de cuivre et sur quelques sels basiques de ce métal, parce que ces composés sont peu stables et, en outre, qu'ils manifestent des changements de couleur très faciles à constater lorsqu'ils perdent de l'eau.

Le résultat de ces recherches nous a conduits à formuler cette proposition, que *la présence d'un sel dans l'eau produit, sur un corps hydraté, un effet comparable à celui d'une élévation de température*. Nous avons dit alors qu'il pouvait être regardé comme possible que

(\*) Sur la déshydratation, au sein de l'eau, de l'hydrate de cuivre et de quelques uns de ses composés basiques (*BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE*, 3<sup>e</sup> série, t. XXIV, pp. 21-56; 1892).

les sédiments colorés en rouge-violet par l'oxyde ferrique, si répandu dans nos terrains primaires et même secondaires, se fussent déposés dans des estuaires ou dans des lacs salés, tandis que les terrains de couleur *d'ocre* fussent plutôt de formation d'eau douce. Cette conclusion soulevait des questions subsidiaires auxquelles il devait encore être répondu. L'objet de ce travail est de fournir le complément d'études annoncé depuis 1892.

### POSITION DU PROBLÈME.

On peut ramener les couleurs des terrains colorés par des composés du fer aux quatre types suivants : le bleu verdâtre, le jaune d'ocre, le rouge vineux et le noir. On a attribué, tacitement, le bleu-vert à la présence de silicates *ferreux* (chlorite ou glauconie), le jaune d'ocre à des composés ferriques hydratés (limonites), le rouge vineux à des composés ferriques anhydres (oligiste, hématite) et le noir à des composés ferroso-ferriques (aimant ou silicates). Entre ces couleurs *typiques*, on reconnaît toutes les nuances possibles provenant d'un mélange, en proportions diverses, des composés mentionnés. Il suffira donc de poursuivre l'origine des couleurs *typiques* pour comprendre les cas particuliers.

La question qu'on peut se poser est celle de savoir si ces quatre composés du fer peuvent avoir eu un même point de départ, et, dans l'affirmative, à quelles circonstances on doit attribuer les changements de direction dans la composition chimique.

La principale difficulté que présente la solution de cette question réside dans le fait que, très souvent, sinon toujours, trois couleurs se trouvent associées dans un même sédiment. Par exemple, on rencontre dans notre terrain dévonien, et dans d'autres terrains encore, des bancs entiers colorés en vert, suivis de bancs rouges alternant parfois avec des bancs jaune d'ocre. Nos psammites nous offrent de nombreux exemples de ces alternatives. Bien mieux, dans l'étage de Gedinne et dans l'étage de Burnot, il n'est pas rare de voir cette association dans un même banc : on a alors les roches dites *bigarrées*; le plus souvent, c'est le vert et le rouge qui se trouvent juxtaposés.

On reconnaît immédiatement la difficulté que présente ce mélange de roches de couleurs variées à l'explication proposée : si la roche rouge doit véritablement sa couleur à une déshydratation du composé

ferrique sous l'influence d'une eau salée, pourquoi alterné-t-elle, dans une même formation géologique, avec des parties qui ont résisté à la déshydratation? On n'admettra certes pas qu'il y a eu des successions d'eaux douces et d'eaux salées à une même époque.

C'est pour répondre à la question ainsi posée que je me permets de faire connaître le résultat de mes recherches actuelles. On le verra, elles montrent, en substance, que l'hydrate ferrique perd son eau spontanément quand il n'est pas uni chimiquement à d'autres corps. Tout sédiment ayant contenu de l'hydrate ferrique à l'époque de son dépôt, doit nécessairement être, aujourd'hui, de couleur rouge-violet, si le composé ferrique est resté isolé au point de vue chimique, dans la suite des temps. D'autre part, elles nous disent que la couleur jaune brunâtre n'est pas exclusivement due, comme on l'a cru, à de l'hydrate ferrique, mais plutôt à un composé mixte d'oxyde ferrique et d'un oxyde non chromogène :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Ce composé, quand il est du type de l'oxyde magnétique, devient attirable à l'aimant seulement quand il a été chauffé, mais il partage avec celui-ci la propriété d'être *plus stable* que l'hydrate ferrique. En outre, il conserve sa couleur quand il est déshydraté et ne passe au rouge salée. Enfin, les roches vertes doivent leur couleur, non pas à un silicate ferreux, mais à un silicate ferroso-ferrique : elles sont donc un cas particulier des roches noires colorées par l'aimant.

#### RECHERCHES ANTÉRIEURES.

La question de la coloration des roches par les composés du fer ne semble pas avoir beaucoup occupé les chercheurs jusqu'à présent. On ne rencontre des travaux que sur l'origine des roches rouges. Il paraît donc, comme je l'ai dit plus haut, que la couleur des autres roches ne soulevait aucun doute dans l'esprit des géologues et des chimistes.

Le travail le plus complet sur l'objet qui nous occupe est dû à Israël Cook Russel (\*); il donne un aperçu des hypothèses qui ont été formulées au sujet de l'origine de la couleur rouge. Il me sera

(\*) *Subaërial Decay of Rocks and origin of the red color of certain Formations.*  
(BULL. OF THE UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, n° 52; 1889.)

permis de renvoyer à ce travail remarquable pour diminuer l'étendue de cette note, tout en mentionnant cependant les points suivants :

D'après Russel, A.-C. Ramsay attribuerait la couleur rouge des roches à l'oxyde de fer qui aurait probablement trouvé son chemin dans l'eau à l'état de carbonate ferreux. La cause de la déshydratation n'est pas donnée, d'autant qu'il est fait mention de dépôts jaunes dans les lacs salés de la région aride du Far West.

D'après Dawson, qui a étudié les conglomérats rouges de la Nouvelle-Écosse, l'oxyde ferrique proviendrait de l'oxydation, par la voie du feu, des pyrites de fer disséminées dans la roche à laquelle les grès rouges doivent leur origine. Cette hypothèse manque entièrement de base. Il en est de même de celle de Dana qui attribue la couleur rouge des grès du Newark à une influence ignée, car il y a des roches rouges qui certainement n'ont pas été calcinées.

Toutes les autres hypothèses font des roches rouges le résultat d'imprégnations ferriques par la voie de l'eau; mais elles ne touchent pas à la question de la déshydratation du composé ferrique. Elles serviraient donc plutôt, dans l'ordre des connaissances d'alors, à expliquer la formation des dépôts jaunes que celle des dépôts rouges.

Quant à Russel lui-même, il regarde l'oxyde ferrique des roches rouges comme provenant du délitement subaérien des roches cristallines primitives, et non comme provenant d'une solution de composés du fer.

En résumé, si l'on se tient au point de vue chimique, on reconnaîtra que la question de la déshydratation de l'hydrate ferrique par une voie autre que la calcination n'a guère été éclairée par les réflexions que l'étude des roches avait suggérées.

L'a-t-elle été davantage par les travaux de laboratoire? Voici ce qu'on trouve à cet égard :

De Sénarmont (\*) a constaté qu'en chauffant une solution de chlorure ferrique avec du carbonate de calcium ou de sodium, pendant quarante-huit heures, à 200° environ, il se formait de l'oxyde ferrique en poudre rouge. Le même produit se forme aussi quand on chauffe l'hydrate ferrique dans une solution saturée de chlorure de sodium ou de chlorure de calcium. Ce travail, qui m'avait échappé en 1892, prouve donc que l'hydrate de fer, comme l'hydrate de cuivre, com-

(\*) *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. XXX, p. 145; 1850.

mence à perdre son eau à une température bien inférieure au rouge. A la même époque, Wittstein fit remarquer (\*) que de l'hydrate ferrique, conservé sous l'eau pendant plusieurs années, à la température ordinaire, perd de son eau et devient cristallin. Il n'est donc pas nécessaire de faire intervenir une élévation de la température pour déshydrater l'hydrate ferrique : ce corps expulse lentement son eau.

L'observation de Wittstein se trouve corroborée par plusieurs remarques de minéralogistes, notamment de Haidinger, qui a montré un passage de la pyrosidérite brune à l'hématite rouge.

L'hydrate ferrique est donc un corps instable qui passe, petit à petit, à l'état anhydre lorsqu'il est isolé, c'est-à-dire non au contact moléculaire d'autres oxydes. Nous trouverons plus loin la confirmation et l'explication du fait.

Il y a encore lieu de mentionner que la déshydratation de l'hydrate ferrique peut être activée par le travail de certains organismes. Les boues de *globigérines* soumises à l'action de l'eau chargée d'acide carbonique laissent un résidu d'oxyde ferrique. Fuchs et Neumayr (\*\*) voient dans ce fait l'origine de la *Terra rossa*, cette argile riche en oxyde ferrique, qui remplit, dans certaines régions, les fentes et les basses des plateaux calcaires, par exemple dans le Jura.

Enfin, C. Ochsenius (\*\*\*) vient d'appeler l'attention sur l'action d'un micro-organisme, le *Septothrix ochracea*, qui prospère dans les eaux chargées de carbonate ferreux et qui produit des boues d'oxyde ferrique rouge.

#### RECHERCHES NOUVELLES.

##### I. — Constitution des roches rouges et des roches vertes du terrain dévonien.

Il importe de savoir, d'abord, comment les composés du fer se trouvent répartis dans les roches. A cette fin, j'ai examiné des fragments rouge vineux et des fragments verts, prélevés sur place dans un même banc de l'étage des schistes et grès violacés de Burnot, dans la localité de Tilff.

(\*) *Vierteljahrsschrift für Pharmacie*, t. I, p. 273.

(\*\*) *Verhandlungen der K. K. geol. Reichsanstalt Wien*, pp. 50 et 194; 1875.

(\*\*\*) *Chemiker Zeitung. Repertorium*, p. 27; 1898.

Si l'on place des fragments de grès ou de schistes rouges dans une solution d'acide chlorhydrique à un titre supérieur à 50 % (\*), on remarque que tout l'oxyde rouge a disparu après vingt-quatre heures et que la roche, demeurée parfaitement compacte, est *vert clair*.

Après lavage et dessiccation, la roche ne présente guère moins de solidité que la roche primitive. La partie dissoute est du chlorure ferrique mêlé à très peu de chlorure ferreux et de chlorure d'aluminium. Evaporée à sec et reprise par l'eau, elle ne donne presque pas de résidu de silice. Nous verrons plus loin toute l'importance de ce point.

On doit conclure de là que l'oxyde ferrique ne fait pas partie des grains siliceux de la roche, mais qu'il existe à l'état *d'enduit* ne jouant peut-être aucun rôle essentiel comme ciment de la roche, sinon son départ eût ruiné celle-ci.

Comme vérification, j'ai fait macérer des fragments de roche dans une solution de potasse chauffée au bain-marie dans un vase en argent. Après quelques jours, la roche ne formait plus qu'une boue avec la potasse. Celle-ci avait dissous une proportion énorme de silice et d'alumine. Il est donc prouvé que le ciment de la roche est l'acide silicique ou le silicate d'alumine, et non l'oxyde ferrique.

Les roches vertes ont donné un résultat semblable au regard de la désagrégation. L'acide chlorhydrique leur enlève un peu de composés de fer sans les déliter, tandis que la potasse, sans action dissolvante sur les oxydes de fer, les fait tomber en ruine.

Il est à remarquer encore que la potasse travaille plus énergiquement entre les feuillets schisteux ; elle les ouvre et les révèle dans des blocs où l'on ne les soupçonnait pas. C'est comme si les feuillets schisteux étaient collés, dans la roche fruste, par une couche d'acide silicique.

L'analyse a donné les résultats que voici :

	Schiste rouge.	Schiste vert.
Partie insoluble dans HCl.	79,05	87,42
Oxyde de fer et alumine	15,24	7,32
Autres matières (différence)	5,71	5,26
	100,00	100,00

(\*) L'acide à 20 % agit avec une vitesse environ dix fois moindre : il faut dix à onze jours pour obtenir le même résultat.

La partie insoluble dans l'acide avait sensiblement la même composition, pour la roche verte aussi bien que pour la roche rouge. On trouve en effet :

	Roche rouge.	Roche verte.
Silice . . . . .	64,10	65,00
Oxyde de fer et alumine . . . . .	29,85	30,10
Autres matières (différence) . . . . .	6,05	4,90
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Si l'on calcule le poids, pour cent, de la partie insoluble dans l'acide en déduisant du schiste rouge l'excès de l'oxyde de fer et d'alumine sur le schiste vert, soit

$$15,24 - 7,32 = 7,92,$$

on trouve 85,86 % contre les 87,42 % donnés par le schiste vert. Il en résulte donc que, même abstraction faite de la différence en fer et alumine, la roche verte est un peu plus siliceuse que la roche rouge.

Une analyse plus complète, opérée par fusion dans les carbonates de potassium et de sodium, a donné :

	Schiste rouge.	Schiste vert.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	59,54	65,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20,45	20,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*). . . . .	9,24	2,98
CaO . . . . .	0,07	—
Carbone (**). . . . .	0,06	0,06
Eau (**). . . . .	5,44	5,04
Différence . . . . .	5,53	5,87
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

L'oxyde ferrique se présentant comme une *incrustation* ou un *enduit* des particules constituantes des roches rouges, il était intéressant de déterminer si une différence de porosité pouvait faire supposer un dépouillement, des roches vertes au profit des autres par exemple, à la suite d'infiltrations d'eaux acides. Le résultat a été

(\*) La proportion d'oxyde ferreux n'a pas été dosée; la différence sur 100 n'a donc pas de signification précise.

(\*\*) L'eau et le carbone ont été dosés par combustion de la matière dans un courant d'oxygène et retenus respectivement sur CaCl<sub>2</sub> et KOH.

négatif. Au surplus, le poids spécifique des deux roches est si peu différent qu'on n'en peut tirer aucune déduction certaine. Ainsi, le schiste rouge a pour poids spécifique 2,6891, et le vert, à la même température, 2,6770. La pesanteur plus grande du schiste rouge correspond sans doute à sa plus grande richesse en fer.

J'ai examiné de la même manière les roches rouges et vertes de l'étage de Gedinne et des psammites des bords de l'Ourthe.

Les résultats ont été les mêmes au regard de l'action chlorhydrique et de la potasse caustique. L'acide enlève tout l'oxyde ferrique aux roches rouges et très peu de composés ferreux, de sorte que la masse restante est comme transformée en une *roche verte*. La potasse désagrége toutes les roches et laisse une argile plus ou moins plastique et douce au toucher après lavage complet, ou bien elle laisse un sable argileux riche en paillettes de mica.

En résumé, ces roches sédimentaires sont formées chacune d'une argile ou d'un sable argileux dans lesquels des composés ferreux entrent en petite proportion, tout en faisant *corps* avec la matière fondamentale. Les grains de cette matière sont cimentés par un acide silicique. Les roches rouges renferment, en outre, des particules d'oxyde ferrique caractérisées par ce qu'elles sont chimiquement indépendantes du fonds de la roche; elles lui sont *adjointes*, comme si les sédiments en avaient été saupoudrés pendant leur dépôt.

## II. — Constitution des roches et des terrains jaunes.

J'ai examiné, de la même manière, des schistes jaunes prélevés également dans le terrain dévonien, des psammites compacts jaunes, de la limonite jaune provenant de l'altération d'un nodule de sidérose de l'étage houiller, et même de l'ocre telle que la fournissent les marchands de couleur.

L'acide chlorhydrique a dissous, ici aussi, le composé ferrique, mais le résidu inattaqué était en plus faible proportion que dans les cas précédents. En outre, il n'était pas blanc-vert; l'ocre a même donné *un sable* tout blanc après lavage. En évaporant la solution limpide, *on arrive à une gelée de silice*. La poudre jaune-brun provenant de l'altération du nodule de sidérose a fourni une solution dont le résidu d'évaporation renfermait 0<sup>gr</sup>4510 de silice, tandis que la matière précipitée par l'ammoniaque (oxyde ferrique et aluminique) pesait 0<sup>gr</sup>4028.

Ces nombres nous renseignent à suffisance sur la constitution des composés jaunes. Ceux-ci contiennent le composé ferrique, non comme un hydrate *adjoint* au reste de la matière, mais comme faisant partie intégrante de celle-ci. En effet, devant la facilité avec laquelle l'hydrate ferrique se dissout dans les acides comparativement à l'oxyde ferrique, on devrait s'attendre à obtenir plutôt une solution de chlorure ferrique exempte de silice en traitant les roches jaunes que les roches rouges. L'expérience montre cependant le contraire.

A titre de vérification, j'ai fondu, à la plus basse température possible, le schiste rouge avec un mélange de KOH et de NaOH. En reprenant la masse par de l'eau froide, il est resté *une poudre jaune d'ocre*. En opérant de même avec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pur, c'est-à-dire non au contact de silice et d'alumine, il ne s'est pas produit de changement.

Ceci prouve bien que l'apparition de la couleur jaune est due à l'entrée en combinaison de l'oxyde ferrique avec la silice; c'est-à-dire à la cessation de sa juxtaposition aux autres éléments de la roche.

### III. — Essais de déshydratation, par voie humide, des composés hydratés du fer.

J'ai répété les expériences de Sénarmont (voir plus haut) et je les ai complétées en les étendant, *afin de comparaison*, aux composés hydratés jaunes naturels, ou tels qu'on peut les produire dans les laboratoires. Ces derniers ont été obtenus en précipitant par l'ammoniaque ou par la potasse un mélange d'une solution de chlorure ferrique et de chlorure d'aluminium, ou de magnésium, ou de zinc, dans des proportions diverses. Les précipités sont naturellement plus jaunes quand ils renferment moins d'hydrate ferrique.

Chaque substance hydratée a été chauffée avec de l'eau pure, ainsi qu'avec des solutions de chlorure de sodium, de chlorure d'ammonium et de chlorure de calcium à divers titres, depuis 3 % jusqu'à saturation, dans des tubes en verre scellés à la lampe. Les essais comparatifs ont eu lieu par groupes de huit tubes à la fois, le fourneau n'offrant pas place à un plus grand nombre. La durée de la chauffe a été de vingt-quatre heures pour chaque *fournée*, comptées depuis le moment de l'allumage jusqu'à celui de l'extinction du fourneau. La température, relevée par trois thermomètres, a oscillé de 170° à 180°.

Le résultat général a été le suivant :

L'hydrate ferrique pur est devenu grênu, sa couleur brune a passé au rouge ; l'effet a été d'autant plus complet que la solution saline était plus concentrée : avec le chlorure d'ammonium, on observe même une *contraction* de l'hydrate ferrique rappelant celle que provoque la dessication du précipité gélatinieux sous l'influence de la chaleur. *Les autres composés hydratés ont conservé leur couleur primitive d'autant mieux que la proportion du composé ferrique était plus faible.* La plupart n'auraient même pas fait soupçonner un commencement de déshydratation, tant ils étaient peu altérés.

Le tableau suivant renseigne sur les matières essayées et sur la teneur en eau avant et après la chauffe. L'analyse a porté seulement sur les matières chauffées en solution saturée de chlorure de sodium.

MATIÈRES	TITRE EN EAU %		<i>Observations.</i>
	avant la chauffe.	après la chauffe.	
Hydrate ferrique précipité à froid (*) . . . . .	31,08	1,09(**)	Est devenu rouge. La couleur n'a pas varié.
Limonite. . . . .	16,40	10,45	Id.
Schiste brun-jaune. . . . .	13,02	12,86	Id.
Ocre jaune . . . . .	7,60	7,40	Id.
Grès jaune . . . . .	6,35	5,40	Id.
Silicate ferrique précipité. . . . .	26,20	6,80	Est devenu rose.
Hydrates de fer et d'alumine :			
1° $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5 $\text{Al}_2\text{O}_5$ aq. . . . .	33,20	20,32	Un peu rosé.
2° $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 10 $\text{Al}_2\text{O}_5$ aq. . . . .	35,60	23,15	Est resté jaune.
Hydrates de fer et de magnésium :			
1° $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ aq. . . . .	25,42	10,74	Brun.
2° $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{MgO}$ aq. . . . .	35,21	18,47	Jaune-brun.
Hydrates de fer et de zinc :			
1° $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}$ aq. . . . .	14,70	10,35	Brun.
3° $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{ZnO}$ aq. . . . .	42,65	10,21	Jaune rosé.

(\*) Voir, au sujet de cet hydrate, ma note *Sur un nouvel hydrate de fer*.

(\*\*) L'hématite fibreuse, naturelle, renferme 1,48 % d'eau.

Ces résultats montrent que les hydrates dans lesquels l'oxyde de fer se trouve associé à d'autres oxydes, y compris  $\text{SiO}_2$ , perdent bien moins facilement leur eau. Il est utile de rappeler, à ce propos, que la combinaison de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec d'autres oxydes a déjà été réalisée.

Karl List (\*) a fait connaître une série de combinaisons de la formule générale  $\text{RO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , obtenues par voie de précipitation, qui devenaient magnétiques après calcination.

Notons qu'aucun des produits de déshydratation partielle que j'ai obtenus n'était attirable à l'aimant.

#### IV. — Essais de déshydratation par compression.

En comprimant de l'hydrate ferrique pur, à 51,08 % d'eau, même à 7,000 atmosphères environ, on ne constate pas la mise en liberté de la moindre trace d'eau. C'est que le volume de l'hydrate est, par lui-même, plus faible que la somme des volumes moléculaires de l'oxyde et de l'eau.

Ce résultat négatif fait place à un résultat positif si l'on comprime l'hydrate de fer après l'avoir mêlé intimement à une molécule de  $\text{MgO}$ . Le mélange renfermait 24,84 % d'eau. Après une première compression durant vingt-quatre heures, la matière, qui représentait un aggloméré très solide et humide à la surface, a été finement pulvérisée et comprimée de nouveau pendant le même temps. Elle n'a plus renfermé alors que 20,45 % d'eau, soit donc 17,47 % d'eau de moins que la quantité précédente :

$$\frac{(24,84 - 20,45) \times 100}{24,84} = 17,47.$$

Une autre partie, fraîche, a été comprimée successivement cinq fois; elle était devenue couleur de cuir, mais non magnétique. Après calcination, elle n'a pas changé de couleur, mais elle est devenue fortement magnétique.

Cet essai prouve donc que la compression peut déterminer le remplacement d'une partie, au moins, de l'eau de l'hydrate ferrique par un oxyde, mais que la faculté magnétique de la combinaison n'est

(\*) Berliner Berichte, t. XI, p. 4512; 1878.

réveillée que par une élévation de la température. Il jette, je crois, quelque lumière sur la question de savoir pourquoi certaines argiles, par exemple celles dont sont formés les vases étrusques dits *buccheri*, sont magnétiques. D'après G. Folgheraiter (\*), l'argile ne deviendrait magnétique que si elle est cuite au-dessus de 380°. Enfin, il nous dit que dans les terrains de sédiment soumis à de fortes pressions, il a pu se former des combinaisons d'hydrate ferrique et de certains oxydes, avec élimination d'une proportion déterminée d'eau, combinaisons qui ont la même teinte que si elles avaient été exposées à une haute température.

#### V. — Autres essais.

J'ai vérifié si l'oxydation de composés ferreux, renfermant moins de trois molécules d'eau, pouvait fournir un oxyde anhydre.

A cet effet, j'ai préparé d'abord du carbonate ferreux aussi blanc que possible et, après lavage à l'abri de l'air, je l'ai oxydé par une solution de peroxyde d'hydrogène.

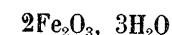
L'analyse des deux essais tentés a donné :

	I.	II.
$\text{Fe}_2\text{O}_5$	75,98	76,00
$\text{CO}_2$	11,90	10,52
$\text{H}_2\text{O}$	12,70	13,72
	<hr/> 100,58	<hr/> 100,24

Si l'on soustrait le poids de  $\text{CO}_2$  et si l'on attribue toute l'eau à l'oxyde de fer, on obtient :

	I.	II.
$\text{Fe}_2\text{O}_5$	85,68	84,28
$\text{H}_2\text{O}$	14,32	15,72
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

résultat qui conduit sensiblement à la formule



car celle-ci donne 14,44 % d'eau. On arrive donc à un hydrate correspondant à la limonite.

(\*) Naturwissenschaftliche Rundschau, t. XIII, p. 138; 1898.

Comme il se pouvait que le carbonate précipité renfermât lui-même de l'eau, j'ai répété l'essai en me servant de sidérite cristallisée pure (provenant d'Algérie). Je l'ai pulvérisée et blutée, puis mise au contact de la solution de peroxyde d'hydrogène.

L'action est extrêmement lente; néanmoins, après six mois, la poudre était devenue *rouge*; elle renfermait encore du  $O_2$  et seulement une quantité négligeable d'eau.

Enfin, de l'oxalate ferreux a été traité de même; il a donné un hydrate de fer renfermant 12 % d'eau.

#### VI. — Silicate ferreux.

Si l'on prépare, par double décomposition, du silicate ferreux en prenant toutes les précautions pour éviter une oxydation du produit, on n'obtient qu'une substance *blanche*. Celle-ci, mise au contact de l'air, devient bientôt *bleuâtre*, puis *verte* et finalement *jaune*. On doit en conclure que les chlorites et plus généralement les roches verdâtres renferment une proportion plus ou moins grande de composés *ferroso-ferriques* et non pas seulement des composés ferreux.

#### VII. — Conclusions.

Les faits précédents me paraissent entraîner certaines conséquences au regard de la manière dont se sont formés nos terrains de sédiment. Je me permets de les soumettre à l'appréciation des géologues.

L'hydrate ferrique pur, c'est-à-dire non associé à d'autres combinaisons minérales oxygénées, ne conserve son eau que s'il est à l'état compact, dans une atmosphère dont l'humidité équilibre sa tension de dissociation et à une température non élevée. A l'état meuble, il cristallise en se déshydratant même sous l'eau. Plusieurs molécules  $Fe_2(OH)_6$  se condensent sans doute et forment le complexe cristallin  $[Fe_2O_3]_m$ , dans lequel il n'y a plus place pour l'eau.

Dans le cas où l'hydrate ferrique se trouve associé à d'autres oxydes, le produit de la polymérisation n'est plus homogène; il est formé de groupements différents. Si les oxydes étrangers sont incolores, le produit est de couleur jaunâtre, plus ou moins foncée. La calcination, en expulsant l'eau d'hydratation qui entrave encore la condensation chimique, favorise et achève la polymérisation. Alors, si l'on a affaire

à des groupements vraiment hétérogènes, la masse est de couleur *jaune cuir* (oxydes magnétiques de List); dans le cas contraire, elle est plus ou moins rouge, selon la proportion des groupements homogènes ( $Fe_2O_3$ ).

Lorsque les oxydes étrangers appartiennent au groupe des éléments chromogènes, le produit de leur combinaison avec l'oxyde ferrique sera de couleur plus foncée; c'est ainsi que l'oxyde ferroso-ferrique est *noir* ou brun-noir quand il est hydraté et en poudre.

Ensuite de ces faits, les terrains de sédiments *rouges* représenteraient la superposition de deux dépôts, indépendants au point de vue chimique, mais ayant eu lieu simultanément de la manière suivante: le premier, de beaucoup le plus abondant, formé de sables et d'argiles blancs, serait tombé lentement au travers des eaux des lacs ou des estuaires peu profonds où la sédimentation avait lieu.

La pesanteur seule était la cause de ce dépôt qui devait fournir la matière de fond du terrain en préparation. Mais en même temps, les matières humiques dissoutes ou mêlées aux eaux opéraient sur les composés du fer aussi en solution dans l'eau, à la faveur, sans doute, d'une proportion d'acide carbonique plus forte que de nos jours (\*). Comme je l'ai montré dans un travail récent (\*\*), les matières humiques réduisent les composés ferriques, tandis qu'elles sont oxydées elles-mêmes. Elles se précipitent alors à l'état de combinaisons ferreuses. Les composés ferreux demeurés en solution s'oxydent ensuite au contact de l'oxygène et réagissent de nouveau avec les matières non encore précipitées.

Il a donc dû se former un dépôt d'humates de fer *par-dessus* les grains de sédiment sableux et argileux.

Mais les eaux ne contenaient pas seulement du carbonate ferreux dissous; des carbonates d'autres éléments s'y trouvaient nécessairement aussi.

De tous ceux-ci, le carbonate manganéux seul pouvait fournir un

(\*) D'après J. VILLE (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 443), un litre d'eau saturée de  $CO_2$  sous la pression atmosphérique normale, pourrait contenir 45-390 de carbonate ferreux à 45°.

(\*\*) Sur le rôle des composés ferriques et des matières humiques dans le phénomène de la coloration des eaux et leur élimination sous l'influence de la lumière solaire. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, 3<sup>e</sup> série, t. XXXIV, p. 578; 1897.)

précipité accompagnant les composés du fer, car, comme le carbonate ferreux, il peut être oxydé et abandonner alors son acide carbonique pour donner lieu, finalement, à de l'hydrate de peroxyde de manganèse pulvérulent, tel qu'on le connaît aujourd'hui à l'état de dépôt de plusieurs sources.

Mais si cette oxydation des matières humiques a pour effet la précipitation de composés du fer et du manganèse, elle a aussi pour résultat le dégagement d'acide carbonique dans les eaux, acide provenant d'une part des carbonates, d'autre part des matières organiques. Ce supplément d'acide carbonique doit favoriser le maintien à l'état dissous des carbonates de calcium et de magnésium; en un mot, il rend les sédiments extrêmement pauvres en composés calciques et magnésiques. Cette conclusion est bien conforme à l'observation : les schistes rouges de Tilff ne renferment que 0,07 % de CaO.

Il est clair toutefois que des infiltrations ultérieures pourront enrichir les terrains en composés calciques.

Les dépôts d'*humates* de fer et de manganèse qui se trouvent sur les grains des sédiments, continuent naturellement à rester soumis aux actions chimiques de l'oxygène dissous dans l'eau, ainsi qu'à celle de l'acide silicique. L'oxygène, par suite du pouvoir oxydant indéfini des composés ferriques, brûle les matières humiques jusqu'au dernier degré, c'est-à-dire jusqu'à l'état d'acide carbonique et d'eau. La formation de sidérite mêlée de spath manganéuse, comme matières de transition, paraît donc nécessaire. Mais l'acide silicique de l'eau réagira avec le carbonate qu'il trouvera sur son chemin et donnera du silicate ferreux qui contribuera avec l'acide silicique encore libre au *cimentage* des grains de sédiment. La couche siliceuse durcie rompt le contact du sel ferreux avec l'air et empêche son oxydation complète. Les roches seront donc imprégnées de composés ferreux, ou mieux ferroso-ferriques, trahissant leur présence par leur couleur bleuâtre ou verte. Si les mouvements du terrain produisent des surfaces de glissement ou de laminage, ce silicate ferreux, qui fait corps avec la roche, apparaîtra comme vitrifié par suite de la soudure plus complète provoquée par la pression, tandis que les grains d'oxyde rouge seront refoulés. Cette déduction est aussi conforme à l'observation.

Remarquons encore que la proportion d'*humate* de fer déposé

varie avec plusieurs facteurs. Elle dépend non seulement de l'abondance plus ou moins grande des combinaisons du fer et des matières humiques dans les eaux, mais aussi de l'intensité de l'éclairage : elle est donc sujette à des fluctuations variées. Si elle l'emporte de beaucoup sur la proportion d'acide silicique qui s'infiltre dans les sédiments, il restera, après l'achèvement du travail d'oxydation, un excédent d'hydrate ferrique qui passera à l'état d'oxyde, parce qu'il se trouvera non mêlé d'autres oxydes. Des bancs entiers de terrains prendront donc la couleur de l'oxyde compact, c'est-à-dire la couleur rouge *lie de vin*. Il est bien entendu que toutes les causes de déshydratation, par exemple l'action de la pression osmotique des solutions salines, auront coopéré à la formation de l'oxyde.

Si, au lieu d'une *affluence* de composés de fer, il y a *diseite*, l'acide silicique pourra suffire à retenir à l'état de silicate ferreux ce qui se présentera. On conçoit donc que des bancs entiers pourront être verts et qu'ils pourront alterner avec des bancs rouges. On concevra également que les bancs verts seront plus fréquents lorsque la proportion de  $\text{SiO}_2$  qu'ils renferment sera plus grande. Cette remarque est en harmonie avec le résultat des analyses.

Enfin, les inégalités d'infiltration des eaux siliceuses dans un même banc provoquées par des facilités de passage au travers d'un dépôt qui ne saurait être absolument homogène, expliquent les *bigarrures* de certaines roches. Là aussi les parties rouges correspondent aux zones les moins siliceuses et les parties vertes aux plus siliceuses.

Passons enfin aux roches jaunes ou limoneuses. Leur procédé de formation paraît tout différent. D'après ce qui a été dit plus haut, l'enlèvement du composé ferrique de ces roches, à l'aide de l'acide chlorhydrique, ne laisse pas comme résidu une masse verdâtre; le minéral se désagrège dans l'acide et donne de la silice gélatineuse avec un reste sableux, généralement blanc. Il n'y a donc pas de superposition de composés ferriques et de composés ferreux. Le dépôt du sédiment doit par conséquent avoir eu lieu en un seul acte et sans phénomènes de réduction. Alors il faut, de toute nécessité, que la combinaison ou l'association des composés ferriques avec la silice, l'alumine et peut-être d'autres oxydes, tels que la magnésite et la chaux, se soit trouvée réalisée *avant le dépôt*. En d'autres termes, ce seraient des alluvions jaunes, comme nos alluvions modernes, qui

auraient gagné le fond des eaux. Une fois déposées, ces matières limoneuses ont conservé leur couleur jaune par suite de la stabilité plus grande de leurs composés ferriques, stabilité prouvée par les expériences relatées plus haut.

En somme, les sédiments jaunes proviendraient d'eaux troubles donnant plus rapidement un dépôt; les sédiments rouges etverts proviendraient d'eaux plus limpides, dans lesquelles un classement des matières se serait produit. Des sédiments verts et rouges pourront donc alterner avec des sédiments jaunes si le régime des eaux des affluents des lacs et des estuaires change la nature des matières suspendues ainsi que la composition et la limpidité du liquide.

Mais les sédiments jaunes ne se convertissent pas en sédiments rouges dans la nature, le contraire peut avoir lieu parce que la combinaison de l'oxyde ferrique avec d'autres oxydes, et surtout avec l'acide silicique, est un acte chimique suivant la pente des affinités. Des infiltrations d'eaux acides pourront produire un résultat sensible à la longue, et le broyage de la roche rouge sous pression agira de son côté aussi, pour favoriser la formation de combinaisons siliceuses hydratées jaunes.

Un mot encore. On a attribué la formation des bancs verts intercalés parmi les banes rouges à la dissolution ou au lavage de l'oxyde de fer, sur place, par l'action d'eaux acidules. Cette explication se heurte à une difficulté. On ne conçoit pas comment ces eaux acidules ont pénétré dans des roches à travers des parties rouges demeurées intactes, pour travailler sur des régions, ou même parfois des bandes ou des nodules qu'elles auraient privés de leur fer. En outre, ces eaux chargées de composés de fer auraient dû former des dépôts jaunes ou bruns dans le voisinage des bancs verts, parce que l'oxyde de fer combiné à la silice se dépose en masses *ocreuses* et non rouges. On pourra donc se rendre compte seulement de la formation de dépôts de *limonites* par ce procédé, aux dépens de la glauconie, dans les terrains récents, mais non de la formation des roches rouges.